

合成反应的加料方式对多嵌段聚醚 聚氨酯动态力学性能的影响*

田楠 漆宗能** 冯新德

(北京大学化学系)

摘 要

本文研究了在溶液聚合两步法制备多嵌段聚醚聚氨酯 (SPEU) 过程中, 两种不同的加料方式对 SPEU 动态力学性能的影响. 实验结果表明: 在反应物组成、配比相同条件下, 采用先将聚醚溶液滴加入到 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的溶液中, 俟反应完成后再滴加入扩链剂的加料方式制得的 SPEU, 比采用由 MDI 溶液先向聚醚溶液中滴加, 再加入扩链剂所制得的 SPEU 有较高的微相分离程度.

文献中有关多嵌段聚醚聚氨酯 (SPEU) 动态力学性能的研究主要集中在 SPEU 的化学组成^[1-4]和链结构^[5-6]对材料力学性能的影响方面, 而有关聚合反应的方式方法对 SPEU 力学性能影响的研究报道较少. Peebles^[7-8]根据初始反应物的组成配比和官能团反应活性的统计几率, 从理论上计算了 SPEU 中硬、软嵌段序列长度的分布, 证明二步聚合法的产物比一步聚合法的产物有比较窄的硬段长度的分布. Schollenberger 等在研究中发现^[9-10]: 无规熔融聚合法制备的 SPEU 比无规溶液聚合法制备的 SPEU 有较宽的分子量分布. Abouzahr 等^[11]报道了不同聚合方法 (一步法与两步法) 制备的聚醚聚氨酯和聚酯聚氨酯的力学性能, 结果表明聚合方法的不同对聚酯聚氨酯的力学性能有较明显的影响, 由两步法制备的试样显示出有较好的力学性能和较低的滞后损失.

本工作主要研究了在聚合反应中反应物的加料方式对 SPEU 的动态力学性能的影响, 比较了具有不同硬段化学结构的试样在动态力学性能上的差别, 并从微相分离和链结构对力学性能影响的角度对实验结果进行了解释.

实 验 部 分

1. 试样

本工作选用由溶液聚合两步法合成的两种系列多嵌段聚醚聚氨酯. 在聚合物的化学组成上, A 系列 SPEU 由端羟基的聚四亚甲基醚 (PTMEG)、MDI、1,2-乙二胺 (EDA)

* 1983年1月7日收到.

** 在中国科学院化学研究所, 北京.

制备; B 系列 SPEU 由 PTMEG、MDI 和 1,4-丁二醇 (BDO) 制备。

聚合反应过程主要采用了两种不同的加料方式: 第 I 种加料方式是先将 PTMEG 的溶液滴入 MDI 溶液中, 俟反应完成后再加入扩链剂 (Extender)——EDA 或 BDO, 用 $[\text{PTMEG} \rightarrow \text{MDI}] \leftarrow \text{Extender}$ 表示; 第 II 种加料方式是先将 MDI 的溶液滴加到 PTMEG 的溶液中, 俟反应完成后再滴加入扩链剂, 该加料方式用 $[\text{PTMEG} \leftarrow \text{MDI}] \leftarrow \text{Extender}$ 表示。

力学性能测试的试样是将 SPEU 溶于 N, N'-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 配成 10% 的聚合物溶液, 然后浇铸于聚四氟乙烯的模具中, 在 60°C 下真空干燥成膜。各试样的化学组成、反应加料方式等有关参数见表 1。

表 1 两种系列 SPEU 各试样的组成、配比与加料方式

试样编号	图中曲线	软段分子量 (M_n)	反应物的克分子配比	加料方式	$^*\eta_{sp}/C$
			PTMEG:MDI:EDA		
A-1	1	1100	1:2:1	(II)	0.86
A-2	2	1100	1:2:1	(I)	0.71
A-3	3	1800	1:3:2	(II)	0.50
A-4	4	1800	1:3:2	(I)	0.80
			PTMEG:MDI:BDO		
B-1	5	1100	1:2:1	(II)	0.77
B-2	6	1100	1:2:1	(I)	0.61
B-3**	7	1900	1:3:2		0.90
B-4	8	1900	1:3:2	(I)	0.77

* η_{sp}/C 是在 30°C 时的测定值, 浓度 C 为 0.2 克 SPEU/100 毫升 DMF。

** 试样 B-3 是采用 $\text{PTMEG} \rightarrow [\text{MDI} \leftarrow \text{BDO}]$ 的加料方式制备的

2. 动态力学温度谱的测量

动态力学温度谱采用日本制造 DDV-II 型粘弹谱仪。测量温度范围从 -170°C 至 250°C, 频率为 3.5Hz, 升温速度为 1.5 度/分钟。

结果与讨论

1. 不同加料方式对动态力学性能的影响

图 1 与图 2 分别为 A、B 两系列 SPEU 各试样在 -170°C 至 250°C 温度范围内的动态力学温度谱。

由图 1 和图 2 可见, 从复数模量 (E^*) 的转折及内耗 ($\text{Tan } \delta$) 峰出现的相应位置可知, 在测试温度范围内有三个转变区。从低温到高温的排列顺序可分别定义为 γ 、 β^s 和 β^H 转变。 γ 转变是聚醚软段中 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}-$ 单元的曲柄运动^[12], β^s 转变是聚醚软段的玻璃化转变 (T_g), β^H 转变是硬段微区的软化温度, 说明各试样都呈两相结构。

由图 1 和图 2 可明显地看出: 不同试样的差别主要反映在其软段 β^s 内耗峰的位置和形状上, 其次在橡胶平台区的宽度和高弹复数模量随温度的变化率 $\left(\left| \frac{\Delta E^*}{\Delta T} \right| \right)$ 也有所不同。为了分析加料方式对动态力学性能的影响, 还测定了 β^s 内耗峰的频率依赖性, 用 Arrhenius 作图法分别求出各试样 β^s 转变的表观活化能 (ΔH_a), 见表 2。表 2 中还列出

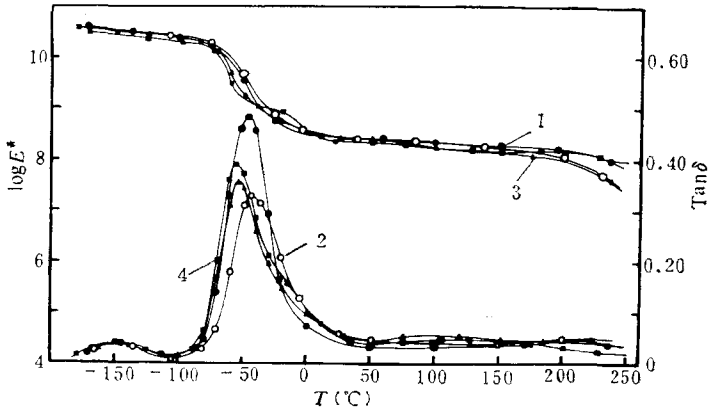


图 1 A 系列 SPEU 各试样的动态力学温度谱

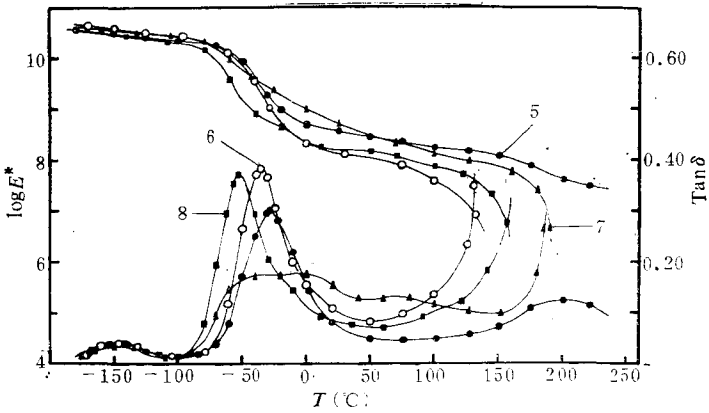


图 2 B 系列 SPEU 各试样的动态力学温度谱

了 γ 内耗峰、 β^s 内耗峰的对应温度及其半高宽度 ($\Delta T_{1/2}$), 和图 1、2 中 E^*-T 曲线在橡胶平台区的模量值 ($E_{50^\circ\text{C}}^*$) 以及在 25°C 至 75°C 区间内的 $\left| \frac{\Delta E^*}{\Delta T} \right|$ 值。

表 2 两种系列 SPEU 试样在各转变区的动态力学参数

试样	γ 内耗峰		β^s 内耗峰			橡胶平台区	
	T_r ($^\circ\text{C}$)	$\Delta T_{1/2}$ (K)	T_g^s ($^\circ\text{C}$)	ΔH_d (Kcal/mol)	$\Delta T_{1/2}$ (K)	$E_{50^\circ\text{C}}^* \times 10^{-8}$ (dyne/cm 2)	$\left \frac{\Delta E^*}{\Delta T} \right \times 10^{-9}$ (dyne/cm 2 K)
A-1	-146	50	-46.5	34.2	38.5	2.74	8.4
A-2	-147	53	-43	35.7	47	2.70	10.6
A-3	-147	51	-53.5	50.6	43	2.60	14.4
A-4	-147	56	-56	38.9	44	2.38	12.8
B-1	-146.5	55	-28	55.2	52.5	2.98	21.0
B-2	-147.5	51	-35	35.7	47	1.15	15.4
B-3	-147	50	-7	59.7	—	3.43	38.0
B-4	-146	57	-52.5	39.4	47	1.55	15.6

比较图 1、2 和表 2 中 (A-1、A-2), (A-3、A-4) 和 (B-1、B-2), (B-3、B-4) 四对试样的动态力学温度谱和有关参数, 可得到以下实验结果: 由表 1 可知, 每对试样的化学组成与反应物的配比相同, 只是加料方式不同, 然而其动态力学性质却有较大的差异. 实验结果说明: 以 [PTMEG \rightarrow MDI] \leftarrow Extender 的加料方式比由 [PTMEG \leftarrow MDI] \leftarrow Extender 方式制成的 SPEU 其软段有较低的 T_g^s 和 ΔH_a 及较小的 β^s 内耗峰的 $\Delta T_{1/2}$ 值, 此一规律在 B 系列试样中更为明显. 由于软段的 T_g^s 、 ΔH_a 和 $\Delta T_{1/2}$ 数值的不同反映了软链段大区域协同运动的难易程度以及分子间相互作用的大小, 对 SPEU 微多相体而言, 上述参数反映了两相间相互作用的大小和微相分离的程度. T_g^s 、 ΔH_a 、 $\Delta T_{1/2}$ 值低说明在聚合物本体内的微相分离程度较高^[2,13].

表 2 中的结果还表明, 不同的加料方式对 γ 转变没有明显的影响. 这是由于 γ 转变是软段中小区域的局部运动, 在所研究的试样中虽然它们在硬段的化学结构、软段的分子量上存在差别, 但是由于各试样都有不同程度的微相分离, 因而加料方式的不同对各试样的 γ 内耗峰的位置和形状都没有明显的影响.

对于 SPEU 这种多相聚合物来说, 聚集态结构受到微相分离程度的直接影响, 由各对试样在动态力学性能上的差别反映了聚合物内存在不同程度的微相分离. 用电镜观察试样形态的结果^[14]证实: 用加料方式 I 制备的试样有较高的微相分离程度, 分散微区的结构是结晶的; 而以加料方式 II 制备的试样本体微相分离程度较低, 分散微区的结构是无定形的. 根据形态观察的结果和 SPEU 的合成反应机理推断, 不同加料方式的产物其分子中硬段链结构的规整性可能是不同的. 这种链结构的不同尚待进一步的研究证明.

2. 不同硬段化学结构对动态力学性能的影响

由表 2 可知, 用乙二醇扩链的 SPEU 其软段的 T_g^s 比用丁二醇扩链的 SPEU 的 T_g^s 值低, 与此相应的其 β^s 内耗峰的 $\Delta T_{1/2}$ 和 ΔH_a 值也小于用丁二醇扩链的试样. 表 2 的结果说明在乙二醇扩链的 SPEU 中, 脲键化学结构的存在有利于 SPEU 本体内的微相分离, 这种硬段间较强的氢键作用对硬、软链段间的微相分离起到了促进作用. 比较两种系列各试样在橡胶平台区的 E^*-T 曲线 (见图 1 与图 2), A 系列试样显示出的 $\left| \frac{\Delta E^*}{\Delta T} \right|$ 值不但低于相应的 B 系列试样, 而且它们在橡胶平台区的温度范围明显大于相应的 B 系列试样中的温度范围, 这也说明在乙二醇扩链的 SPEU 内脲键中较强的氢键主要是增大了硬段间的相互作用, 这不仅促进了 SPEU 本体内的微相分离而且提高了微区的物理交联强度.

致谢 本系杨福良和黄祖琇同志提供试样, 在此致谢.

参 考 文 献

- [1] Walker, B. M. Ed., "Handbook of Thermoplastic Elastomers", New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1979, p. 216.
- [2] Van Bogart, J. W. C., Lilaonikul, A., Cooper, S. L., *ACS, Adv. Chem. Ser.*, 1979, 176, 3.
- [3] Lilaonikul, A., Cooper, S. L., in "Advances in Urethane Science and Technology" Vol 7, by eds. Frisch, K. C., Reegen, S. L., Technomic Publishing Co., Inc Westport, 1979.

- [4] Paik Sung, C. S., *Macromol.*, **1980**, 13, (1), 111.
[5] Lunardon, G., Sumida, Y. and Vogl, O., *Angew. Makromol. Chem.*, **1980**, 87, 1.
[6] Zdrahala, R. J., Gerkin, R. M., Hager, S. L., Critchfield, F. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1979**, 24(9), 2041.
[7] Peebles, Jr, L. H., *Macromol.*, **1974**, 7(6), 872.
[8] Peebles, Jr, L. H., *ibid.*, **1976**, 9(1), 58.
[9] Schollenberger, C. S., Dinbergs, K., *J. Elastoplastics*, **1973**, 5(4), 222.
[10] Schollenberger, C. S., Dinbergs, K., *ibid.*, **1979**, 11(1), 58.
[11] Abouzahr, S., Wilkes, G. L., *Polym. Prepr.*, **1980**, 21(2), 193.
[12] Kajiyama, T., Macknight, W. J., *Macromol.*, **1969**, 2(3), 254.
[13] Huh, D. S., Cooper, S. L., *Polym. Eng. Sci.*, **1971**, 11(5), 369.
[14] 田楠, 张广利, 李历生, 冯新德, 高分子通讯, 1983, (3), 161.

THE INFLUENCE OF REACTION FEEDING WAYS ON DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF SE- GMENTED POLYETHER URETHANE

Tian Nan, Qi Zongneng and Feng Xinde

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

This paper reports the influence of two different feeding ways in preparation of segmented polyether urethane (SPEU) by a two-step method on dynamic mechanical properties of SPEU. Experimental results indicate that (1) when chemical composition and molar ratio of reactants were kept unchanged, the extent of microphase separation in SPEU was affected by the feeding ways. The extent of microphase separation of bulk SPEU polymer prepared by the first reaction feeding way, i.e. [PTMEG \rightarrow DMI] \leftarrow Extender, is better than that obtained by the second reaction feeding way, [PTMEG \leftarrow MDI] \leftarrow Extender. (2) The effect of reaction feeding ways on dynamic mechanical properties of the SPEUS is more evident in 1,4-butanediol (BDO) extending samples. (3) The samples extended with 1,2-ethylenediamine have better phase separation than the samples extended with BDO.